

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-342412

(43)Date of publication of application : 27.11.1992

(51)Int.Cl.

C01B 33/12
// C03B 20/00

(21)Application number : 03-140987

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1991

(72)Inventor : WATABE HIROYUKI
TAKITA MASATOSHI

(54) PRODUCTION OF SYNTHETIC SILICA POWDER FOR VACUUM SINTERING

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce synthetic silica powder for vacuum sintering, useful for preparing quartz glass suitable for an optical material and a member for heat-treating semiconductors because of high purity and lack of foam.

CONSTITUTION: Synthetic silica powder for vacuum sintering is produced by subjecting methyl silicate to hydrolysis polycondensation with ammonia water to prepare colloidal silica, cleaning colloidal silica, collected after solid-liquid separation, with ultrapure water, adjusting the colloidal silica to 10-30wt.% water content, adding 20-40wt.% silica sol prepared by adding ammonia water to methyl silicate to the colloidal silica, granulating, drying, sieving to 150-200 meshes and heat-treating in an oxidizing atmosphere at 1,000-1,100°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342412

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12	Z	6971-4G		
// C 0 3 B 20/00		6971-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-140987	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月16日	(72) 発明者	渡部 弘行 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
		(72) 発明者	滝田 政俊 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 真空焼結用合成シリカ粉の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は高純度で泡がなく、高純度であることから光学用素材、半導体熱処理用部材として有用とされる石英ガラスを得るのに使用される、真空焼結用合成シリカ粉の製造方法提供を目的とするものである。

【構成】 本発明による真空焼結用合成シリカ粉の製造方法は、メチルシリケートをアンモニア水を用いて加水分解重縮合させてコロイダルシリカを作り、固液分離後に捕集したコロイダルシリカを超純水で洗浄し、その水分含有量を10～30重量%に調整したのち、このコロイダルシリカにメチルシリケートにアンモニア水を添加して調製したシリカゾルを20～40重量%添加して造粒し、ついで乾燥後に150～200メッシュに篩別し、酸化性雰囲気下に1,000～1,100℃で加熱処理することを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】メチルシリケートをアンモニア水を用いて加水分解重縮合させてコロイダルシリカを作り、固液分離後に捕集したコロイダルシリカを超純水で洗浄し、その水分含有量を10～30重量%に調整したのち、このコロイダルシリカにメチルシリケートにアンモニア水を添加して調製したシリカゾルを20～40重量%添加して造粒し、ついで乾燥後に150～200メッシュに篩別し、酸化性雰囲気下に1,000～1,100℃で加熱処理することを特徴とする真空焼結用合成シリカ粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は真空焼結用合成シリカ粉の製造方法、特に高純度で泡がなく、高純度であることから光学用素材または半導体熱処理用部材として有用とされる石英ガラスを製造するために使用される真空焼結用合成シリカ粉の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石英ガラス製造用の真空焼結用シリカ粉としては従来から天然水晶粉が使用されており、これから作られた石英ガラスはOH基含有量が少ないことから赤外線透過用や半導体熱処理用部材として使用されている。そして、この光学用のものについては光の透過率を向上させるために、O₂-プラズマ炎中に四塩化けい素を投入して製造した合成石英ガラスが使用されるようになり、半導体熱処理部材用の石英ガラスについては高純度変無定形シリカにアルカリを添加し、加熱して結晶化させ、真空熔融したものが提案されている（特開昭61-58822号公報参照）。

【0003】しかし、このプラズマ法にはコスト的に高価であるために適用する分野が限定されるという問題点があり、後者の方法についてはここに得られる石英ガラスがそれほど高純度のものにならず、泡のないものを得ることが難しいという不利がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そのため、本発明者らはメチルシリケートをアンモニア水を用いて加水分解重縮合させて多孔質コロイダルを調製し、これから合成石英ガラスを製造する方法を提案しており（特開平2-80329号公報参照）、これによれば結晶化工程がないので高純度の石英ガラスを安価に得ることができるけれども、これにはガラスから石英への転移に大幅な条件制御が必要とされるという不利がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利を解決した真空焼結用合成シリカ粉の製造方法に関するものであり、これはメチルシリケートをアンモニア水を用いて加水分解重縮合させてコロイダルシリカを作り、固液分離後に捕集したコロイダルシリカを超純水で洗浄し、その水分含有量を10～30重量%に調整したの

ち、このコロイダルシリカにメチルシリケートにアンモニア水を添加して調整したシリカゾルを20～40重量%添加して造粒し、ついで乾燥後に150～200メッシュに篩別し、酸化性雰囲気下に1,000～1,100℃で加熱処理することを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明者らはメチルシリケートをアンモニア水で加水分解重縮合させてコロイダルを作るという公知のゾル-ゲル法によるシリカの製造方法において、メチルシリケートの加水分解重縮合で得られたコロイダルシリカにこれにアンモニア水を加えて得たシリカゾルを添加して造粒すると、このもののかさ比重が向上されるので、加熱処理時における収縮率が小さくなり、得られるシリカにクラックが発生したり、泡を含むことがなくなること、またこの乾燥品の粒度分布を150～200メッシュとすればこの焼結速度を均一とすることができるので目的とする合成シリカを粒度が微粉で分布がシャープであり、嵩比重が高く、純度の高いものとして得ることができるということを見出し、この方法における加水分解条件、コロイダルシリカ洗浄法、シリカゾル製造条件、加熱条件などについての研究を進めて本発明を完成させた。

【0007】

【作用】本発明の真空焼結用合成シリカ粉の製造方法に関するものであり、これはメチルシリケートをアンモニア水による加水分解重縮合によりコロイダルを作り、これを乾燥後加熱処理するものである。

【0008】本発明による真空焼結用合成シリカ粉の製造はまず、メチルシリケートをアンモニア水で加水分解重縮合してコロイダルを作るのであるが、この加水分解はメチルシリケート1リットルに対して濃度が17～25重量%のアンモニア水の添加量が1.0リットル未満であると、得られるコロイダルシリカが完全な球にならず、若干ゲル化したものとなるし、このアンモニア水の添加量を1.2リットルより多くすると反応自体には影響がないものの、後工程におけるアンモニアの除去が完全になくなるために、後の加熱工程におけるアンモリスが強くなり、炭素分が残存するようになるので、これはメチルシリケート1リットルに対して濃度が17～25重量%であるアンモニア水を1.0～1.2リットル添加して行なうことがよい。

【0009】なお、この加水分解重縮合反応は連続的に行なってもよく、これによればコロイダルシリカを大量に製造することができるが、ここに使用されるメチルシリケートはこれに高沸点のダイマーやトリマーなどが含有されていると、これらがアンモニア水による加水分解を受けにくいものであるために得られるコロイダルシリカが炭素分を多量に含むものとなり、非常に孔に小さいものとなるので、これは事前に蒸留によってこれらの高沸点成分を充分に取り除いておく必要がある。

【0010】このメチルシリケートの加水分解重縮合で

3

得られたコロイダルシリカは固液分離により固体状のコロイダルシリカとして捕集するのであるが、この固液分離は例えば遠心分離器を用いて行えばよい。これにより得られたコロイダルシリカは炭素分を含んでいるので、ついで水で洗浄するのであるが、この水は目的とするシリカをより純度の高いものとするということから超純水とする必要がある。しかし、これは温度が10℃以上のものとしないと、コロイダルシリカの表面に存在する $-OH$ 基を $-OH$ 基に変えることが難しくなるので、10℃以上のものとするのがよく、これによればコロイダルシリカ中に存在する炭素量を0.2重量%以下に抑えることができる。

【0011】このようにして得られたコロイダルシリカは粒度分布が10~80 μm の弱く凝集した粒子からなるものとなるが、このままでは希望する70~100 μm 程度の粒子が得られないので、このものはついで造粒操作により造粒されるのであるが、この造粒時にバインダーとして水を使用すると強度が出ず、造粒不能となるし、他の有機化合物をバインダーとすると汚染が生じたり、炭素分が増加するので、本発明ではこのバインダーがシリカゾルとされる。

【0012】このシリカゾルは始発材としてのメチルシリケートにアンモニア水を添加することによって作られたものとすればよいが、ここに使用されるアンモニア水が濃すぎる場合にはコロイダルシリカの沈殿が発生するし、薄すぎるとメチルシリケートの加水分解が充分に行なわれず、得られるものがリニャーなポリマーとなってゲル化し、バインダーにならないので、これはメチルシリケート1リットルに対して濃度が0.1重量%以下、好ましくは0.0015重量%以下であるアンモニア水を2.5~3.0リットル添加して作ったものとすればよい。

【0013】また、このコロイダルシリカの造粒は上記した超純水で洗浄して得たコロイダルシリカの水分含有量を調整したのち、これに上記で作ったシリカゾルをバインダーとして添加してから公知の造粒装置を用いて行えばよい。この造粒装置は例えばポリエチレン製のピンを回転させるようにしたものであってもよいが、この造粒条件はコロイダルシリカの水分量、バインダーの添加量、装置の回転数、処理時間によってその歩留りが相違するので最適の条件で行なうことが必要とされる。

【0014】なお、この場合におけるコロイダルシリカの含有水分量はそれが10重量%未満では粉体の凝集力が弱くなって造粒し難いものとなるし、30重量%より多くなるとチクソトロピー性が出てダンゴ状となるので、これは10~30重量%、特に20~25重量%とすることがよく、これに添加されるシリカゾルの量はこれがコロイダルシリカに対し20重量%未満では造粒しても強度が出ず、微粉となってしまう、40重量%より多くなると粒子が大きくなって歩留りがわるくなるので、20~40重量%とすることがよい。また、この造粒装置の回転数は30~

4

100rpmとすればよく、この時間は5~30分間とすればよいが、時間の経過と共に粒子が大きくなり、緻密化が起るので、これは70rpmで20分前後とすることがよい。

【0015】本発明はこのようにして造粒されたコロイダルシリカを乾燥後、焼成してシリカ粉とするのであるが、この造粒されたコロイダルシリカはその乾燥品の粒度が150メッシュより大きいと焼結の際、粒状構造が生じてしまうこととなり、200メッシュより細かいと焼結が進み、平衡化が始まり、泡がとじ込められて白濁することとなるので、150~200メッシュとすることが必要とされる。なお、このコロイダルシリカの粒度調整はこの造粒されたコロイダルシリカを乾燥後、150~200メッシュに篩別すればよいが、このようにして得られたコロイダルシリカには焼結速度が均一化されるという有利性が与えられる。

【0016】このように粒度が調整されたコロイダルシリカはついで焼成して目的とするシリカ粉とされるのであるが、この焼成は酸化性雰囲気で行なうことが必要とされる。この焼成は例えば石英ガラス製の容器中で行えばよい。この加熱はこれに含有されている炭素分を完全に除去するために、1,000℃より高い温度とする必要があるが、かさ比重を向上させるためにはより高温で焼成することがよいということ、またこの容器の熱的限界が1,100℃であることから、1,000~1,100℃で焼成すればよい。

【0017】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげる。

実施例

容量5リットルのテフロンライニングSUS製連続反応フラスコにメチルシリケート22.4リットル/時と濃度が20.5重量%のアンモニア水26リットル/時を滴下し、メチルシリケートを加水分解重縮合させて、時間当たり10kgのコロイダルシリカを作り、これを翌日300メッシュのポリプロピレン製の布を設けて遠心分離器で固液分離し、得られた固体状コロイダルシリカを30℃の超純水で3回洗浄し、これをテフロン製バットに入れて水分7.0重量%のものとし、これを80メッシュに篩別けた。

【0018】また、これとは別に25リットルのテフロン製パッチ式反応フラスコで、メチルシリケート2.572リットルに濃度が0.0013重量%であるアンモニア水7.434リットルを滴下してシリカゾルを調整した。

【0019】ついで、2.0リットルのポリエチレン製ピンに上記で得た水分7重量%のコロイダルシリカ5kgと超純水1.118kgおよび上記で得たシリカゾル2kgを投入し、回転数70rpmで20分間回転して造粒し、180℃で乾燥してからポリプロピレン製の150メッシュの網および200メッシュの網で篩別したところ、歩留り50%でかさ比重0.95のコロイダルシリカが得られた。

【0020】つぎにこのコロイダルシリカを内径130mm ϕ 、容量300リットルのカーボン型に詰め、ヘリウム

5

ガス雰囲気下に250kgの加圧下に1,200℃で1.5時間保持したところ、このものはかさ比重が1.05のものとなったので、この加圧を解除し、 1×10^{-2} トールに減圧し、50℃/分の速度で1,650℃まで昇温し、この温度に1時間保持したのち、アルゴンガス雰囲気において1,900℃まで5分間で昇温させ、10分間保持してから降温したところ、石英ガラスが得られたが、このものは全く泡のないものであった。

【0021】比較例1

上記した実施例においてシリカゾルを添加しなかったほかは実施例と同じ方法でコロイダルシリカを作ったところ、このときのコロイダルシリカの収率は20%で、このものはかさ比重が0.72であり、このものから実施例と同じ方法で石英ガラスを作ったところ、これには100 μm 程度の泡が発生していた。

【0022】比較例2

コロイダルシリカを200メッシュダウンで篩別したものを使用し、シリカゾルを添加しなかったほかは実施例と同じ方法でコロイダルシリカを作ったところ、このときのコロイダルシリカの収率は55%で、このものはかさ比 20

6

重が0.67であり、これを用いて実施例と同じ方法で石英ガラスを作ったところ、これには500 μm 程度の大小の泡が層状に存在していた。

【0023】

【発明の効果】本発明は真空焼結用合成シリカ粉の製造方法に関するものであり、これは前記したようにメチルシリケートをアンモニア水を用いて加水分解重縮合させてコロイダルシリカを作り、固液分離後に捕集したコロイダルシリカを超純水で洗浄し、その水分含有量を10～30重量%に調整したのち、このコロイダルシリカにメチルシリケートにアンモニア水を添加して調整したシリカゾルを20～40重量%添加して造粒し、ついで乾燥後に150～200メッシュに篩別し、酸化性雰囲気下に1,000～1,100℃で加熱処理することを特徴とするものであるが、これによれば高純度でかさ比重の高い合成シリカ粉が得られるので、これを真空焼結すれば高純度で脈理、泡がなく、高純度であることから、光学用、また半導体熱処理用部材として有用とされる石英ガラスを容易に得ることができるという有利性が与えられる。